(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- 1000 Billion Billion

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/012389 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/06, A61K 7/48, 7/11

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007801

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Juli 2004 (14.07.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 34 823.9

30. Juli 2003 (30.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MNEMOSCIENCE GMBH [DE/DE]; Carlstrasse 50, 52531 Uebach-Palenberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Thomas [DE/DE]; In den Rödern 26, 64297 Darmstadt (DE). KALBFLEISCH, Axel [DE/DE]; Am Kaiserschlag 80, 64295 Darmstadt (DE). DUCHSCHERER, Anja [DE/DE]; Pfortenstrasse 59, 65589 Hadamar (DE). BEYER, Angelika [DE/DE]; Schönbornstrasse 8, 63857 Waldaschaff (DE). GRANER, Susanne [DE/DE];

Taunusstrasse 37, 64572 Büttelborn (DE). ALI AB-DULLA HASSON, Tareq [DE/DE]; Mauerstrasse 92, 52064 Aachen (DE). LENDLEIN, Andreas [DE/DE]; Sundgauerstrasse 142, 14167 Berlin (DE). KRATZ, Karl [DE/DE]; Pestalozzistrasse 11, 41236 Mönchengladbach (DE). JIANG, Hong-Yan [CN/DE]; Monheimsallee 1, 52062 Aachen (DE). MÖRSHEIM, Simone [DE/DE]; Burgstrasse 54 a, 52249 Eschweiler (DE). GHAZLAN, Yasmin [DE/DE]; Schurzelterstrasse 525, 52074 Aachen (DE).

- (74) Anwalt: HAMMER, Jens; Grünecker, Kinkeldey, Stock-mair & Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD FOR TREATING HAIR WITH SHAPE MEMORY POLYMERS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HAARBEHANDLUNG MIT FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a retrievable hair styling using shape memory polymers. To this end, a composition containing a shape memory polymer (P) or a macromer (M) that can be crosslinked into a polymer is applied on the hair. The hair is arranged in a given (permanent) shape and the permanent shape is then fixed by chemical crosslinking of the macromer (M) by forming a shape memory polymer and/or by physical crosslinking of the polymer (P). The polymer (P) and the macromer (M) are formed by block copolymers consisting of at least one first block and at least two other blocks. The first block is a polyol selected from amongst the polyethers, dimerdiol and the derivatives therefrom and polyesters from dicarboxylic acids with diols while in the other blocks it is polyester of hydroxycarboxylic acids or the lactones thereof. The macromer (M) has crosslinked areas and non-crosslinked, thermoplastic areas as well as a transition temperature (T_{trans}) after crosslinking. The polymer (P) has a hard segment with a first transition temperature (T_{trans}) above room temperature and a soft segment with a second transition temperature (T_{trans}) below that of (T¹_{trans}).

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung, welche ein Formgedächtnispolymeren P oder ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer M enthält, auf das Haar aufgebracht, das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht, und anschliessend wird die permanente Form durch chemische Vernetzung des Makromers M unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers und/oder unter physikalischer Vernetzung des Polymers P fixiert. Das Polymer P und das Makromer M werden gebildet aus Blockcopolymeren aus jeweils mindestens einem ersten Block und mindestens zwei weiteren Blöcken. Der erste Block ist ein Polyol und ausgewählt aus Polyethern, Dimerdiol und davon abgeleiteten Derivaten sowie aus Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen. Bei den weiteren Blöcke handelt es sich um Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen. Das Makromer M weist vernetzbare Bereiche sowie nicht vernetzbare, thermoplastische Bereiche und nach Vernetzung eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Das Polymer P weist ein hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T¹trans, die oberhalb Raumtemperatur liegt, und ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T¹trans, welche unterhalb von T¹trans liegt, auf.



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

vor Ablauf der f\(\tilde{u}\)r \(\tilde{A}\)nderungen der Anspr\(\tilde{u}\)che geltenden
Frist; Ver\(\tilde{o}\)ffffentlichung wird wiederholt, falls \(\tilde{A}\)nderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel 10 unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haar-15 spray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder 20 verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer 25 Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung 30 ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

2

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten. Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von T_g die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter T_g fixiert. Bei erneutem erwärmen oberhalb T_g erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

30

5

10

15

20

25

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

 eine Zusammensetzung, welche mindestens ein Formgedächtnispolymer P und/oder mindestens ein

3 .

vernetzbares Makromer M, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, enthält, auf das Haar aufgebracht wird,

wobei das Polymer P und das Makromer M gebildet werden aus Blockpolymeren aus jeweils mindestens einem ersten Block, bei dem es sich um ein Polyol handelt, ausgewählt aus Polyethern, Oligoethern, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und mindestens zwei

alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen und Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen; und mindestens zwei weiteren Blöcken, bei denen es sich um Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen handelt,

15 wobei das Makromer M

5

10

25

30

- a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind und
- 20 c) das nach Vernetzung gebildete Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist;

und wobei das Polymer P

- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'trans, die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten $\ddot{\text{U}}\text{bergangstemperatur T_{trans}, welche unterhalb von T'_{trans}}$ liegt, aufweist;
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung eines Formgedächtnispoly-

4

mers und/oder unter physikalischer Vernetzung des Polymers P fixiert wird.

Ein Polyol im Sinne der Erfindung ist eine Verbindung,

5 welche mindestens zwei alkoholische Hydroxygruppen
aufweist. Die Kohlenwasserstoffe können linear, verzweigt,
gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Poly- und
Oligoether sind polymere bzw. oligomere Verbindungen, deren
organische Wiederholungseinheiten durch Ether-Funktionalitäten (CO-C) zusammengehalten werden. Im Sinne der Erfindung haben Polyether mindestens 4 Ethergruppen und mindestens 5 Wiederholungseinheiten und Oligoether eine, zwei oder drei Ethergruppen und 2 bis 4 Wiederholungseinheiten.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} oder zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine 30 Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren

5

programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht. Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert.

Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu
verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder
den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im
Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch
vernetzte und in einer permanenten Form fixierte
Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen.
Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der
Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer
Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders
bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die
nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der
Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer
Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

20

10

15

Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

30 Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere

6

Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhanden Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.

10

15

Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der 20 Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen 25 zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können 30 zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von

7

Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

Erfindungsgemäß geeignete physikalisch vernetzbare Formge-5 dächtnispolymere bestehen aus mindestens einem harten Segment und mindestens einem weichen Segment und weisen mindestens zwei Übergangstemperaturen T_{trans} und T'_{trans} auf. Die Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere oder Dihydroxykohlenwasserstoffe, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Das Molekulargewicht der Polymere kann beispielsweise von 30000 bis 1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 betragen. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Bei 15 beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelztemperaturen T_m oder um Glasübergangstemperaturen T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von Ttrans. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von Ttrans ist 20 vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 35°C oder mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten 25 die spontane Rückbildung der permanten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt. Ttrans liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, 30 thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für T_{trans} sind z.B. von 25 bis 100°C, von 30 bis 75°C, von von 35 bis 70°C oder von 40 bis 60°C. Die obere Übergangstemperatur T'trans liegt über Ttrans und

8

ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird. T'trans liegt vorzugsweise soweit oberhalb von Ttrans, dass bei Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb Ttrans zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten 10 Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt T'trans mindestens 10°C, besonders bevorzugt mindestens 20°C oder mindestens 30°C oberhalb Ttrans. Die Differenz zwischen T'trans und Ttrans kann beispielsweise von 10 bis 80°C, von 20 bis 70°C oder 15 von 30 bis 60°C betragen. Geeignete Bereiche für T'trans sind z.B. von 40 bis 150°C, von 50 bis 100°C oder von 70 bis 95°C.

Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'trans und die 20 Haarform wird durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'trans fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur, vorzugsweise mindestens 20°C, bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens 25°C. Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar kann auf verschiedene Weisen 25 erfolgen, z.B. direkt durch Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z.B. Kamm, Bürste etc. und anschließendem Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der 30 Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer halbfesten Masse, cremeartig oder wachsartig.

9

Geeignete Polymere P sind z.B. solche der allgemeinen Formel

 $A(B)_n$ (I)

wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400
g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen
oder von einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem
Diol, oder von einem Dimerdiol abgeleitet ist, B einen
Poly(hydroxycarbonsäure)block, und n eine Zahl größer
gleich zwei, vorzugsweise 2, 3 oder 4 bedeuten. Bevorzugt
sind B-A-B Triblockpolymere, insbesondere Blockpolymere mit
einem einzigen Polyolblock als Mittelblock, zwei
endständigen Polyesterblöcken aus Hydroxycarbonsäuren oder
deren Lactonen sowie mit endständigen alkoholischen
Hydroxygruppen.

A steht bevorzugt für Polyalkylenglykolether von mehrwertigen Alkoholen, Poly(tetrahydrofuran), Dimerdiol, Dimerdiololigoethern und Oligoesterdiolen (Dihydroxyoligoester). Die Polyalkylenglykolether haben vorzugsweise 2 bis 6 C-Atome pro 20 Alkylengruppe, besonders bevorzugt sind Poly(ethylenglycol) (PEG) und Poly(propylenglycol) (PPG). Dimeriol ist die Bezeichnung für alpha, omega-C36-Diole, die durch Dimerisierung von Oleylalkohol oder durch Hydrierung von Dimerfettsäuren hergestellt werden können. Dimerfettsäure ist eine Mischung aliphatischer, 25 verzweigter oder cyclischer C36-Dicarbonsäuren (Dimersäure), herstellbar durch Dimerisierung von Oleinsäure oder Tallölfettsäure (TOFA). Dimerdiol ist erhältlich z.B. unter der Handelsbezeichnung Sovermol® 908. Dimerdiololigoether sind Oligomere von Dimerdiol, herstellbar durch säurekatalysierte 30 Dehydratisierung von Dimerdiol. Bevorzugt sind Dimere, Trimere und Tetramere von Dimerdiol. Geeignete Handelsprodukte sind z.B. Sovermol® 909 mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 oder Sovermol® 910 mit einem Molekulargewicht von ca. 2000.

10

Oligoesterdiole (Dihydroxyoligoester) sind Reaktionsprodukte einer Oligomerisierung einer Dicarbonsäure mit einem Diol, wobei das Reaktionsprodukt zwei Hydroxygruppen aufweist. Geeignete Dicarbonsäure sind beispielsweise C3- bis C20-Dicarbonsäuren,

5 vorzugsweise aliphatische C4- bis C10-Dicarbonsäuren. Aliphatische Dicarbonsäuren sind z.B. Oxalsäure, Malonsäure, bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure,

Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure. Aromatische Dicarbonsäure sind z.B. Phtalsäure und Terephtalsäure. Diolkomponenten der

10 Oligoesterdiole sind z.B. C2- bis C30-Diole, vorzugsweise aliphatische C5- bis C20-Diole. Geeignet sind auch Glycerinmonoester, insbesondere Monoester von Glycerin mit aliphatischen C2- bis C30-Monocarbonsäuren, vorzugsweise C5- bis C20-Monocarbonsäuren.

15

Der Poly(hydroxycarbonsäure)block B kann gebildet werden aus Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Monohydroxymonocarbonsäuren, die bis zu 30 C-Atome aufweisen können sowei aus deren Lactonen oder Lactiden. 20 Der Poly(hydroxycarbonsäure)block B kann auch ein Copolymer aus zwei oder mehr verschiedenen Hydroxycarbonsäuren sein. Hydroxycarbonsäuren können sein: gesättigte oder ungesättigte aliphatische Hydroxycarbonsäuren, aromatische Hydroxycarbonsäuren, alpha-Hydroxycarbonsäuren, beta-25 Hydroxycarbonsäuren, omega-Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyfettsäuren. Alpha-Hydroxycarbonsäuren sind z.B. Glykolsäure, Milchsäure oder Mandelsäure. Beta-Hydroxycarbonsäuren sind z.B. beta-Hydroxyalkansäuren wie z.B. beta-Hydroxybuttersäure oder beta-Hydroxyvaleriansäure. Hydroxyfettsäuren sind z.B. 12-Hydroxystearinsäure oder

30 Hydroxyfettsäuren sind z.B. 12-Hydroxystearinsäure oder Ricinolsäure. Aromatische Hydroxysäuren sind beispielsweise Hydroxybenzoesäuren, z.B. Salicylsäure.

11

B steht bevorzugt für Poly(s-caprolacton), Polylactiden, Polyglycoliden, Poly(lactid-co-glycolid), Poly(pentadecalacton), Poly(caprolacton-co-lactid), Poly(pentadecalacton-co-lactid), Poly(pentadecalacton-co-caprolacton). Ein insbesondere bevorzugter, erfindungsgemäß einzusetzender Polyester ist ein Polyester auf der Basis von Lactideinheiten oder Pentadecalactoneinheiten.

Bevorzugte Blockcopolymere sind solche der allgemeinen Formel

10 HO-[B1-C(=0)0-]_{n1}[Y-O-]_{n2}[C(=0)-B2-O-]_{n3}H (Ia)

B1 und B2 sind gleich oder verschieden und stehen für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1 bis 40, vorzusgweise mit 2 bis 20 C-Atomen. Y steht für eine verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise für Ethylen- und/oder Propylengruppen, oder für einen Block aus Dimerdiol, Dimerdiololigoether oder Oligoesterdiol, und wobei n1, n2 und n3 gleiche oder verschiedene Zahlen größer oder gleich Null sind, wobei sowohl n2 als auch die Summe n1+n3 größer als Null sind.

Besonders bevorzugt sind Polymere der Formel (Ia), wobei B1 und B2 für verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n1, n2 und n3 größer Null sind und so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des Polymers größer oder gleich 2000 ist. Geeignet sind z.B. Blockcopolymere mit einem Polyethylenglykolmittelblock und Endblöcken aus Polymilchsäure oder Poly-E-caprolacton, wobei die Endblöcke an den Enden mit Hydroxygruppen substituiert sind, der Mittelblock ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 20000, vorzugsweise 2000 bis 10000 aufweist und das mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymers von 2000 bis 50000, vorzugsweise von 3000 bis 25000 beträgt.

25

30

Der Vorteil der Copolymere mit Blockstruktur ist, dass sich die unterschiedlichen Eigenschaften und Funktionen der Blöcke in einem Polymer kombinieren lassen. Die Eigenschaften der Blöcke, wie z.B. die Hydrophilie, die Affinität zum Haar oder die Schalttemperatur, lassen sich dabei unabhängig voneinander einstellen.

Zur Herstellung der Blockcopolymere kann beispielsweise ein oligomeres oder polymeres Diol als difunktioneller Initiator für eine ringöffnende Polymersiarion (ROP)

10 verwendet werden. Der Initiator stellt dann den A-Block dar. Als Initiator werden bevorzugt Polyetherdiole eingesetzt, welche in verschiedenen Molgewichten kommerziell erhältlich sind. Bevorzugt verwendet wird PEO oder PEG mit einem Molgewicht von 4000 bis 8000 g/mol,

15 besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 6000 und 8000 g/mol, was der A-Blocklänge entspricht.

Weitere, bevorzugte Diole sind

- Dimerdiol (Dimerfettdiol), kommerziell erhältlich unter dem Handelsnamen Sovermol® 908, mit einem Molekulargewicht von 550 g/mol. Die Herstellung von Dimerdiol ist bekannt. Dimerdiol kann beispielsweise durch Hydrierung von dimerer Ölsäure und/oder deren Ester gemäß der deutschen Patentschrift DE-B 17 68 313 hergestellt werden. Die allgemeine Formel lautet HO-CH₂-C₃₄H₆₆-CH₂-OH.

20

- Dimerdiololigoether, kommerziell erhältlich unter den Handelsnamen Sovermol[®] 909, mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 g/mol, und Sovermol[®] 910, mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 g/mol. Die allgemeine Formel lautet HO-CH₂-C₃₄H₆₆-CH₂-O-[CH₂-C₃₄H₆₆-CH₂-O-]_nH wobei n eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 ist.
 - Oligoesterdiole mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 6000 g/mol, die ausgehend von Dicarbonsäuren und Diolen auf Fettbasis synthetisiert wurden. Bei den Diolen auf Fettbasis handelt es sich insbesondere um lineare oder verzweigte

13

aliphatische C_2 - bis C_{14} -Diole, 12-Hydroxystearylalkohol, Dimerfettdiol, Dimerfettdiololigoether mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 2000, und Glycerinmonoester mit Oleinsäure, Stearinsäure oder Laurinsäure. Bei den

Dicarbonsauren handelt es sich vorzugsweise um Dimerfettsaure, Adipinsaure und Azelainsaure.

Die Oligoesterdiole der folgenden allgemeinen Formeln sind geeignet:

10 Oligoesterdiole des Dimerdiols:

 $\label{eq:ho-ch2-c34H66-ch2-o-[(O=) C-R-C (=O) -O-CH2-C34H66-CH2-O-]_nH00} \\ \text{Oligoesterdiole des } 12\text{-Hydroxystearylalkohols:}$

HO- (CH₂)₁₁-CH(C₆H₁₃)-O-[(O=)C-R-C(=O)-O-(CH₂)₁₁-CH(C₆H₁₃)-O-]_nH

Insbesondere bevorzugt sind Hydroxystearylalkohol-adipat-diol und

15 Hydroxystearylalkohol-azeleat-diol.

Oligoesterdiole des Glycerolmonostearats:

In allen Formeln steht R für lineare, aliphatische Kohlen-

20 wasserstoffe mit 4 bis 36 C-Atomen und n für Zahlen größer ode gleich 1, vorzugsweise größer oder gleich 2.

Die Herstellung von Oligoesterdiolen aus Diolen und Dicarbonsäuren ist im Stand der Technik bekannt. Die

25 Herstellung kann mit oder ohne Einsatz von Katalysatoren erfolgen. Als Katalysatoren können alle Veresterungskatalysatoren wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder ptoululsulfonsäure verwendet werden. Auch Zinn-Verbindungen wie Zinndioctoat, Zinnoxid und Zinnoxalat bzw. Titanverbin-

30 dungen wie z.B. Titan(IV)isopropoxid können in Frage kommen.

Bevorzugt sind p-Toluolsulfonsäure und Titan(IV)isopropoxid.

PCT/EP2004/007801

Zur Einführung der B-Blöcke können zyklische Ester oder Diester verwendet werden, wie beispielsweise Dilactid, Diglycolid, p-Dioxanon, ϵ -Caprolacton, ω -Pentadecalacton oder deren Mischungen. Bevorzugt verwendet wird Dilactid, L,L-Dilactid oder ω -

- Pentadecalacton. Die Reaktion erfolgt bevorzugt in der Masse, optional unter Zusatz eines Katalysators, wie beispielsweise Dibutylzinn(IV)oxid, Dibutylzinn(IV)dilaurat, Zinn(II)dilaurat, Zinn(II)octanoat, Titan(IV)isopropoxid oder Lithiumchlorid. Bevorzugt sind Dibutylzinn(IV)oxid und Zinn(II)octanoat,
- insbesondere Dibutylzinn(IV)oxid. Wenn ein Katalysator eingesetzt wird, dann kann das in Mengen von 0,1 bis 0,3 mol% erfolgen. Da viele der möglichen Katalysatoren, insbesondere die Zinnverbindungen toxisch sind, muss bei einem Einsatz der Triblockcopolymere in Materialien für den kosmetischen oder medizinischen Bereich der im Copolymer verbleibende
 - Katalysatorrest entfernt werden. Die jeweiligen Verfahrensbedingungen sind dem Fachmann bekannt und durch die nachfolgenden Beispiele illustriert.
- 20 Die B-Blocklänge kann über das molare Verhältnis von Monomer zu Initiator variabel eingestellt werden. Der Gewichtsanteil an A-Blöcken in den Blockcopolymeren beträgt vorzugsweise 40 bis 90 %.
- Weitere geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise Multiblockcopolymere, die erhältlich sind durch Reaktion eines Diols als Initiator (Block A) zunächst mit einem ersten Monomer (Block B), dann mit einem zweiten Monomer (Block C).
- 30 Geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise auch sternförmige Blockcopolymere, die erhältlich sind, wenn anstelle des Diols ein Triol oder Tetrol als Initiator verwendet wird. Als trifunktionelle Initiatoren werden bevorzugt verwendet: kommerziell erhältliches Glycerin-ethoxylat bzw. Glycerin-

15

propoxylat oder Glycerin-propoxylat-b-ethoxylat mit einem Molgewicht von 200 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 1000 und 3000 g/mol. Als tetrafunktionelle Initiatoren werden bevorzugt verwendet: kommerziell erhältliches Pentaerythrit-ethoxylat bzw. Pentaerythrit-propoxylat oder Pentaerythrit-propoxylat-b-ethoxylat mit einem Molgewicht von 200 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 500 und 2000 g/mol. Grundsätzlich sind auch Diblockcopolymere geeignet.

10

Die beschriebenen Blockcopolymere sind an den Enden bevorzugt mit Hydroxygruppen ausgestattet. Durch Derivatisierung mit einer chemisch vernetzbaren Gruppe lassen sich Endgruppen X erzielen, sodass man vernetzbare Makromere M erhält, z.B.:

15

20

25

30

bzw.

P ---> Derivatisierung ---> M

Bevorzugte chemisch vernetzbare Gruppen sind ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppen. Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind z.B. Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Sie können beispielsweise eingeführt werden durch Veresterung mit geeigneten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder durch Veretherung mit geeigneten ungesättigten Alkoholen. Durch Veresterung mit Methacrylsäurechlorid bzw. Acrylsäurechlorid oder Methacrylsäureestern bzw. Acrylsäureestern lassen sich Methacrylat- oder Acrylatendgruppen erzielen.

Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion,

16

z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete kovalent vernetzbare Formgedächtnispolymere (Makromere M) weisen mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Hierbei kann es sich um eine Schmelztemperatur T_m oder um eine Glasübergangstemperatur T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 20. Die

10

20 Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

Geeignete Makromere M sind z.B. solche der allgemeinen Formel

$$A(B-X)_n$$
 (II)

30 wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400
g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen
oder von einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem
Diol, oder von einem Dimerdiol abgeleitet ist, B einen

17

Poly(hydroxycarbonsäure)block, n eine Zahl größer gleich zwei und X eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe bedeuten. A und B können dieselbe Bedutung wie in Formel (I)haben. X ist bevorzugt ausgewählt aus ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. n ist vorzugsweise 2, 3 oder 4. Bevorzugt sind X-B-A-B-X Triblockmakromere, insbesondere Blockpolymere mit einem einzigen Polyolblock A als Mittelblock, zwei endständigen Polyesterblöcken B aus Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen sowie mit endständigen Acrylat- oder Methacrylatgruppen X.

Bevorzugte Blockcopolymere sind solche der allgemeinen Formel (IIa)

15

30 -

 $X1-[O-B1-C(=O)O-]_{n1}[Y-O-]_{n2}[C(=O)-B2-O-]_{n3}X2$ (IIa) X1 und X2 sind wie bei Formel (II) gleich oder verschieden und stehen für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen, vorzugsweise für ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppen. B1 und B2 sind gleich oder 20 verschieden und stehen für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1 bis 40, vorzusgweise mit 2 bis 20 C-Atomen. Y steht für eine verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 25 für Ethylen- und/oder Propylengruppen, oder für einen Block aus Dimerdiol, Dimerdiololigoether oder Oligoesterdiol, und wobei n1, n2 und n3 gleiche oder verschiedene Zahlen größer oder gleich Null sind, wobei sowohl n2 als auch die Summe n1+n3 größer als Null sind.

Besonders bevorzugt sind Makromere der Formel (IIa), wobei
X1 und X2 Acrylat oder Methacrylat sind, Bl und B2 für
verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen

stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n1, n2 und n3 größer

Null sind und so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des Makromers größer oder gleich 2000 ist. Geeignet sind z.B. Blockcopolymere mit einem Polyethylenglykolmittelblock und Endblöcken aus Polymilchsäure oder Poly-E-caprolacton, wobei die Endblöcke an den Enden mit Methacrylatgruppen substituiert sind, der Mittelblock ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 20000. Vorzugsweise 2000 bis 10000 aufweist und das mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymers von 2000 bis 50000, vorzugsweise von 3000 bis 25000 beträgt.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten mindestens eines der oben genannten Polymere M oder vernetzbaren Makromere M in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten flüssigen Medium. Die Zusammensetzung kann als Lösung, Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige Medium ist vorzugsweise kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

20

10

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich Makromere, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel

25

30

Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

19

Besonders bevorzugt sind endständig an einem Ende mit
Acryl- oder Methacrylsäure veresterte
Polyalkylenglykolmonoalkylether, wobei die Alkylengruppen
vorzugseise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind, z.B.
Poly(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen 10 als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser 15 Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyklische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische 20 Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesonders Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die 25 Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01
30 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren.

20

Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

10

15

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, 20 Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol 25 eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem 30 erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche

WO 2005/012389

10

Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern. Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrro-

lidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen.
Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das
Copolymerisat des Vinylpyrrolidons mit
Vinylimidazoliummethochlorid, das Terpolymer aus
Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und

20 Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrro-

25 lidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternäre Polydimethylsiloxane.

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür 30 sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis

22

6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

10

15

20

25

30

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N2, N2O und CO2 sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion

23

des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist 10 als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein 15 Aerosolschaumkopf verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine 20 qelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s , besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s $^{-1}$.

25

30

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew. %. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie

24

Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

5

10

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehnde Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

25

Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe. Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience

10 Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

15 Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 μm, insbesondere 3 bis 150 μm, besonders bevorzugt 10 bis 100 μm. Bevorzugt sind anorganische Pigmente.

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%.

Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

26

Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI:

- Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxytrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI:
 Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer
 mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan
 mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder
- 10 Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol),
 Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol
 Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit
 Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon).
 Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und
- Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk-

20 und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigefügt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten

Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%,

außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.

5 Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV
10 Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form.

Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge 10. Die Locke in der deformierten Form hat die Länge 11. Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge 12. Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: Recovery = (11 - 12) / (11 - 10).

20

25

30

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1

Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%.	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 20 liegen,

10 bevorzugt mindestens 25 oder mindestens 30, besonders bevorzugt
zwischen 35 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

15

20

Beispiele

Die Herstellung der in den folgenden Beispielen verwendeten
Triblockcopolymere erfolgt unter Verwendung der jeweiligen den
Mittelblock bildenden Diolen als Initiator und Veresterung mit den
jeweiligen die Endblöcke bildenden Polyestern mittels üblicher
Veresterungsreaktionen. Die mit zwei Hydroxyendgruppen
substituierten Triblockcopolymere werden mit Methacrylsäurechlorid

29

zu den mit zwei Methacrylatgruppen substituierten Macromeren umgesetzt.

Herstellung eines Oligoesterdiols

5 Dicarbonsäure (1 mol) und Diol (1,2 bis 1,5 mol) werden bei 100 °C unter Rühren vermischt. Die Veresterungsreaktion wurde dann durch Zugabe von p-Toluolsulfonsäure (1 - 5 Gew. bezogen auf die Gesamtmasse) gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird die Temperatur auf 40 °C abgekühlt und Methylenchlorid zum Lösen der Reaktionmasse zugegeben. Das Produkt wird in Methanol ausgefällt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die mittleren Molmassen werden mittels GPC (Kalibrierung mit Polystyrol) bestimmt.

15 Beispiele 1 bis 112

Es werden ca. 2-3%ige Zusammensetzungen der folgenden Blockcopolymere in Ethanol/Wasser (50:50) oder Ethanol/ Wasser/Aceton (45:45:10) hergestellt.

Mittel-	Endblock	Mn	Beispiel Nr.		
block					
			Endsubstituenten		
			Methacrylat	Hydroxygruppen	
PEG-4k	PDL	6000	1	57	
PEG-6k	PDL .	8000	2	58	
PEG-8k	PDL	10000	3	59	
PEG-8k	PDL	12000	4	60	
PEG-8k	P-LL-LA	10000	5	61	
PEG-8k	P-LL-LA	9000	6	62	
PEG-4k	P-DL-LA	10000	7	63	
PEG-6k	P-DL-LA	10000	8	64	
PEG-8k	P-DL-LA	10000	9	65	

PEG-6k	PCL .	8000	10	66
PEG-6k	PCL	10000	11	67
PEG-8k	PCL	10000	12	68
PEG-8k	PCL	12000	13	69
PEG-8k	PCL	15000	14	70
PEG-6k	P(CL-co-DL-LA)	10000	15	71
	30:10			
PEG-6k	P(CL-co-DL-LA)	10000	16	72
	20:20			
PEG-6k	P(CL-co-DL-LA)	10000	17	73
	10:30			
PEG-6k	P(CL-co-LL-LA)	10000	18	74
	30:10			
PEG-6k	P(CL-co-LL-LA)	10000	19	75
	20:20			
PEG-6k	P(CL-co-LL-LA)	10000	20	76
	10:30			
PEG-6k	P(CL-co-PDL)	10000	21	77
	30:10			
PEG-6k	P(CL-co-PDL)	10000	22	78
	20:20			
PEG-6k	P(CL-co-PDL)	10000	23	79
	10:30			
PEG-6k	P(LL-LA-co-PDL)	10000	24	80
	30:10			
PEG-6k	P(LL-LA-co-PDL)	10000	25	81
	20:20			
PEG-6k	P(LL-LA-co-PDL)	10000	26	82
	10:30			
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	10000	27	83
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	12000	28	84
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	15000	29	85
PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	10000	30	86
PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	12000	31	87
L			1	L

PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	15000	32	88
PEG-6k	PCL-b-P-LL-LA	10000	33	89
PEG-6k	PCL-b-P-LL-LA	12000	34	90
PEG-6k	PCL-b-P-LL-LA	15000	35	91
PEG-8k	PCL-b-P-LL-LA	10000	36	92
PEG-8k	PCL-b-P-LL-LA	12000	37	93
PEG-8k	PCL-b-P-LL-LA	15000	38	. 94
PEG-6k	PCL-b-PPDL	10000	39	95
PEG-6k	PCL-b-PPDL	12000	40	96
PEG-6k	PCL-b-PDL	15000	41	97
PEG-8k	PCL-b-PPDL	10000	42	98
PEG-8k	PCL-b-PPDL	12000	43	99
PEG-8k	PCL-b-PDL	15000	44	100
PEG-6k	P-LL-LA-b-PPDL	10000	45	101
PEG-6k	P-LL-LA-b-PPDL	12000	46	102
PEG-6k	P-LL-LA-b-PPDL	15000	47	103
PEG-8k	P-LL-LA-b-PPDL	10000	48	104
PEG-8k	P-LL-LA-b-PPDL	12000	49	105
PEG-8k	P-LL-LA-b-PPDL	15000	50	106
PEG-6k	P-DL-LA-b-PPDL	10000	51	107
PEG-6k	P-DL-LA-b-PPDL	12000	52	108
PEG-6k	P-DL-LA-b-PPDL	15000	53	109
PEG-8k	P-DL-LA-b-PPDL	10000	54	110
PEG-8k	P-DL-LA-b-PPDL	12000	55	111
PEG-8k	P-DL-LA-b-PPDL	15000	56	112

Beispiele 113 bis 200

Es werden ca. 2-3%ige Zusammensetzungen der folgenden Blockcopolymere in Ethanol/Wasser/Aceton (25:25:50) hergestellt.

Mittelblock	Endblock	Mn	Beispiel Nr.

			Endsubstituenten		
			Methacrylat	Hydroxy	
Dimerdiol	PPDL	5000	113	157	
Dimerdiol	PPDL	10000	114	158	
Dimerdiol	P-LL-LA	5000	115	159	
Dimerdiol	P-LL-LA	10000	116	160	
Dimerdiol	P-DL-LA	5000	117	161	
Dimerdiol	P-DL-LA	10000	118	162	
Dimerdiol	PCL	5000	119	163	
Dimerdiol	PCL	10000	120	164	
D-OEt 1000	PPDL	5000	121	165	
D-OEt 1000	PPDL	10000	122	166	
D-OEt 1000	P-LL-LA	5000	123	167	
D-OEt 1000	P-LL-LA	10000	124	168	
D-OEt 1000	P-DL-LA	5000	125	169	
D-OEt 1000	P-DL-LA	10000	126	170	
D-OEt 1000	PCL	5000	127	171	
D-OEt 1000	PCL	10000	128	172	
D-OEt 2000	PPDL	5000	129	173	
D-OEt 2000	PPDL	10000	130	174	
D-OEt 2000	P-LL-LA	5000	131	· 175	
D-OEt 2000	P-LL-LA	10000	132	176	
D-OEt 2000	P-DL-LA	5000	133	177	
D-OEt 2000	P-DL-LA	10000	134	178	
D-OEt 2000	PCL	5000	135.	179	
D-OEt 2000	PCL	10000	136 .	180	
D-OEs 1000	PPDL	10000	137	181	
D-OEs 1000	PCL	10000	138	182	
D-OEs 1000	P-LL-LA	10000	139	183	
D-OEs 1000	P-DL-LA	10000	140	184	
D-OEs 2000	PPDL	10000	141	185	
D-OEs 2000	PCL	10000	142	186	
D-OEs 2000	P-LL-LA	10000	143	187	

D-OEs	2000	P-DL-LA	10000	144	188
D-OEs	3000	PPDL	10000	145	189
D-OEs	3000	PCL	10000	146	190
D-OEs	3000	P-LL-LA	10000	147	191
D-OEs	3000	P-DL-LA	10000	148	192
D-OEs	4000	PPDL	10000	149	193
D-OEs	4000	PCL	10000	150	194
D-OEs	4000	P-LL-LA	10000	151	195
D-OEs	4000	P-DL-LA	10000	152	196
D-OEs	5000	PPDL	10000	153	197
D-OEs	5000	PCL	10000	154	198
D-OEs	5000	P-LL-LA	10000	155	199
D-OEs	5000	P-DL-LA	10000	156	200

Beispiele: Haarbehandlung mit Triblockcopolymeren

	1	2	3	4	5
Blockcopolymer 1	3 Gew.%				
Blockcopolymer 2		3 Gew.%			
Blockcopolymer 3			3 Gew.%		
Blockcopolymer 5				3 Gew.%	
Blockcopolymer 6					3 Gew.%
Behandlung	UV	UV	UV	υv	UV
Lösungsmittel	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50
Ttrans [°C]	55, 83	55-60	55-60	40, 56	40, 56
Memory-Faktor M[%]	28	35	33	38	40

	6	7	8	9	10
Blockpolymer 9	3 Gew.%				-
Blockpolymer 11		3 Gew.%			
Blockpolymer 15			3 Gew.%		
Blockpolymer 16				3 Gew.%	
Blockpolymer 17					3 Gew.%

Behandlung	UV	ÜV	UV	ŪΛ	ŪV
Lösungsmittel	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10	Et/W/Ac 45/45/10
Ttrans [°C]	50-55	50-55	50-55	50-55	50-55
Memory-Faktor M	30	40	28	28	25

	11	12	13	14
Blockcopolymer 58	3 Gew.%			
Blockcopolymer 61		3 Gew.%		
Blockcopolymer 62			3 Gew.%	
Blockcopolymer 66				3 Gew.%
Behandlung	Wärme	Wärme	Wärme	Wärme
Lösungsmittel	Et/W	Et/W	Et/W	Et/W/Ac
-	50/50	50/50	50/50	45/45/10
Ttrans, T'trans [°C]	57, 85	40, 57	40, 56	44, 53
Memory-Faktor M	25	42	40	30

·	15	16	17	18
Blockcopolymer 72	3 Gew.%			
Blockcopolymer 115		3 Gew.%		
Blockcopolymer 128			3 Gew.%	
Blockcopolymer 138				3 Gew.%
Behandlung	Wärme	UV	UV	UV
Lösungsmittel	Et/W	Et/W/AC	Et/W/AC	Et/W/AC
	50/50	25/25/ 50	25/25/50	25/25/ 50
T _{trans} [°C]	50-60	50 - 60	50-60	50-60
Memory-Faktor M	40	20	28	30

Ac = Aceton, W = Wasser, Et = Ethanol

10

5 Haarbeschichtung und Herstellung der permanenten Form:

Eine mit Wasser befeuchtete Haarsträhne einer Länge von 20 cm wird auf einen Haarwickler aufgedreht und die Polymerlösung wird aufgetragen (20-30 mg Polymer/g Haar). Die behandelte Strähne wird 30 min bei 70 °C mit oder ohne UV-Licht fixiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) wird der Haarwickler entfernt. Die gelockte Strähne 35

(aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von etwa 4,5 cm

Herstellung der temporären Form und Wiederherstellung der permanenten Form:

Zur Herstellung der temporären Form (z.B. glatt) wird die gelockte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (20 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Wiederherstellung der permanenten Form wird die glatte Strähne auf ca. 55°C erwärmt. Die Strähne zog sich bei dieser Temperatur spontan zusammen zur permanenten Form (gelockt).

Zur erneuten Herstellung einer temporären Form (z.B. glatt) wird die gelockte Strähne noch einmal auf 55 °C erwärmt, auf ihre volle Länge (20 cm) gestreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiele haarkosmetischer Mittel

20

15

Beispiel 1: Aerosol-Föhn-Lotion

A	В	С	
3,4 g	_	1,7 g	Blockpolymer Nr. 5
	3,4 g	1,7 g	Blockpolymer Nr. 61
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfūm _
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
10,00 g	10,00 g	10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 45 : 55 mit DME als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

25 Beispiel 2: Aerosol-Föhn-Lotion

A	В	С	·
1,6 g	-	3,2 g	Blockpolymer Nr. 1

1,6 g	3,2 g	-	Blockpolymer Nr. 57
		ļ	
3,5 g	3,5 g	3,5 g	Amphomer LV 71 1)
0,57 g	0,57 g	0,57 g	Aminomethylpropanol 95%ig
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfüm
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon Öl PD 5 (Phenyl
			Trimethicone)
10,00 g	10,00 g	10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

¹⁾ Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/
Methylmethacrylat/Hydroxypropylmethacrylat Copolymer
Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 45 : 55 mit DME als
Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

5

Beispiel 3: Aerosol-Föhn-Lotion

A	В	С	
3,4 g	1,7 g	-	Blockpolymer Nr. 66
-	1,7 g	3,4 g	Blockpolymer Nr. 10
3,335 g	3,335 g	3,335 g	Vinylacetat/Crotonsaure Copolymer (Luviset® CA 66)
0,378 g	0,378 g	0,378 g	Aminomethylpropanol 95%
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfüm
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon Öl PD 5 (Phenyl
			Trimethicone)
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 65:35 mit Propan/ Butan (2.7 bar) als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

10 Beispiel 4: Haarspray

A	В	С	
1,25 g	2,5 g	-	Blockpolymer Nr. 65
1,25 g	-	2,5 g	Blockpolymer Nr. 9
3,3 g	3,3 g	3,3 g	Luvimer 100 P 1)
0,844 g	0,844 g	0,844 g	Aminomethylpropanol 95%

0,20 g	0,20 g	0,20 g	Parfüm
0,02 g	0,02 g	0,02 g	Baysilon Ol PD 5 (Phenyl
			Trimethicone)
10,00 g	10,00 g	10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

t-Butylacrylat/Ethylacrylat/ Methacrylsäure Copolymer

Die Wirkstofflösung wurde im Verhältnis 45 : 55 mit DME als

Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

5 Beispiel 5: Aerosol-Schaumfestiger

А	В	С	
6 g	3 g		Blockpolymer Nr. 63
	3 g	6 g	Blockpolymer Nr. 7
11,9 g	11,9 g	11,9 g	Ethanol
0,14 g	0,14 g	0,14 g	Celquat [®] L200 ¹⁾
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Laureth-4
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Panthenol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

¹⁾ Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4

Beispiel 6: Aerosol-Schaumfestiger

A	В	С	
3 g	6 g	-	Blockpolymer Nr. 62
3 g	_	6 g	Blockpolymer Nr. 6
11,9 g	11,9 g	11,9 g	Ethanol
0,3 g	0,3 g	0,3 g	Gafquat [®] 755 N ¹⁾
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Laureth-4
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Panthenol

0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

¹⁾ Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer

Beispiel 7: Aerosol-Schaumfestiger

A	В	С	
2 g	4 g	-	Blockpolymer Nr. 64
2 g	-	4,1 g	Blockpolymer Nr. 8
0,6 g	0,6 g	0,6 g	PVP/Vinylcaprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer (Aquaflex [©] SF 40)
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Aminomethylpropanol 95%
18,9 g	18,9 g	18,9 g	Ethanol
0,4 g	0,4 g	0,4 g	PEG 25 PABA
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Laureth-4
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Panthenol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfūm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

5 Beispiel 8: Aerosol-Schaumfestiger

A	В	С	·
2,2	5,5	_	Blockpolymer Nr. 60
2,2	-	5,5 g	Blockpolymer Nr. 4
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,45 g	0,45 g	0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 90)
0,4 g	0,4 g	0,4 g	PEG 25 PABA
1,0 g	1,0 g	1,0 g	Abilquat [®] 3272 (Quaternium-80, 50%ig
			in Propylenglykol)

0,15 g	0,15 g	0,15 g	Betain .
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
· 4 g	4 g	4 g	Propan
4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Beispiel 9: Aerosol-Schaumfestiger

A B C 1,8 3,5 - Blockpolymer Nr. 62 1,8 - 3,5 g Blockpolymer Nr. 6 8,9 g 8,9 g Ethanol
1,8 - 3,5 g Blockpolymer Nr. 6
C. C C. C. C. C. C. Ethanol
8,9 g 8,9 g Ethanol
0,45 g 0,45 g 0,45 g Polyvinylpyrrolidon (PVP K 90)
0,4 g 0,4 g PEG 25 PABA
1,0 g 1,0 g 1,0 g Abilquat® 3272 (Quaternium-80, 50%i
in Propylenglykol)
0,2 g 0,2 g Parfüm
0,07 g 0,07 g 0,07 g Cetyltrimethylammoniumchlorid
4 g 4 g Propan
4 g 4 g Butan
Ad 100 g Ad 100 g Ad 100 g Wasser

Beispiel 10: Aerosol-Schaumfestiger

A	В	С	
2,8 g	5,5 g	_	Blockpolymer Nr. 61
2,8 g	-	5,5 g	Blockpolymer Nr. 5
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,45 g	0,45 g	0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 30)
0,4 g	0,4 g	0,4 g	PEG 25 PABA
0,3 g	0,3 g	0,3 g	Celquat [®] L200 ¹⁾
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
0,07 g	0,07 g	0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	4 g	4 g	Propan

4 g	4 g	4 g	Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethyl-ammoniumchlorid; Polyquaternium-4

Beispiel 11: Non-Aerosol Föhnlotion

A	В	С	
2,3 g	4,5 g	-	Blockpolymer Nr. 65
2,3 g		4,5 g	Blockpolymer Nr. 9
0,45 g	0,45 g	0,45 g	Aristoflex A 1)
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfum
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

5 T) Vinylacetat/Crotonsaure/Polyethylenoxid Copolymer

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 12: Non-Aerosol Föhnlotion

A	В	С	
2,3 g	4,5 g	-	Blockpolymer Nr. 62
2,3 g	-	4,5 g	Blockpolymer Nr. 6
20 g	20 g	20 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid

Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser
			the same of the sa

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 13: Non-Aerosol Föhnlotion

A	В	С	
2,3 g	4,5 g	-	Blockpolymer Nr. 65
2,3 g	-	4,5 g	Blockpolymer Nr. 9
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Polyquaternium-46 (Luviquat Hold)
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 14 Non-Aerosol Föhnlotion

A	В	С	
1,6 g	3,1 g		Blockpolymer Nr. 69
1,6 g	-	3,1 g	Blockpolymer Nr. 13
0,05 g	0,05 g	0,05 g	Celquat [®] L200
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat
			Copolymer
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil

. 42

0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 15: Non-Aerosol Föhnlotion

A	В	С	
2 g	4,1 g	-	Blockpolymer Nr. 62
2,g	-	4,1 g	Blockpolymer Nr. 6
1,0 g	1,0 g	1,0 g	Blockpolymer Nr. 9
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Polyquaternuim-46 (Luviquat Hold)
27 g	27 g	27 g	Ethanol
0,7 g	0,7 g	0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Panthenol
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,21 g	0,21 g	0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 16: Nonaerosol Föhnlotion

A	В	С	
3 g	6 g	-	Blockpolymer Nr. 62
3 g	-	6,0 g	Blockpolymer Nr. 6
2,0 g	2,0 g	2,0 g	Vinylcaprolactam/VP/Dimethylaminoeth yl Methacrylate Copolymer (Advantage [®] S)
28,5 g	28,5 g	28,5 g	Ethanol
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 60 g	Ad 60 g	Ad 60 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprüh-

10 vorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 17: Sprühfestiger

A	В	С	
3 g	6 g	_	Blockpolymer Nr. 62
3 g	_	6,0 g	Blockpolymer Nr. 6
2,0 g	2,0 g	2,0 g	Amphomer [®]
28,5 g	28,5 g	28,5 g	Ethanol
0,6 g	0,6 g	0,6 g	Aminomethylpropanol 95%
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
Ad 60 g	Ad 60 g	Ad 60 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

5

Beispiel 18: Sprühfestiger

A	В	С		
1,5 g·	3 g	-	Blockpolymer Nr. 62	
1,5 g	-	3,0 g	Blockpolymer Nr. 6	
0,65 g	0,65 g	0,65 g	Amphomer®	
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Celquat [®] L200	
28,5 g	28,5 g	28,5 g	Ethanol	
0,6 g	0,6 g	0,6 g	Aminomethylpropanol 95%	
0,25 g	0,25 g	0,25 g	Parfüm	
0,20 g	0,20 g	0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid	
Ad 60 g	Ad 60 g	Ad 60 g	Wasser	

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

10 Beispiel 19: Sprühgel

A	В	С	
2,6 g	5,2 g	-	Blockpolymer Nr. 63
2,6 g	_	5,2 g	Blockpolymer Nr. 7
20 g	20 g	20 g	Ethanol

0,1 g	0,1 g	0,1 g	Aminomethylpropanol 95%
0,2 g	0,2 g	0,2 g	PEG-40
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm
1,5 g	1,5 g	1,5 g	Carbomer
Ad 70 g	Ad 70 g	Ad 70 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 20: Sprühgel

A	В	С		
2 g	4 g	-	Blockpolymer Nr. 52	
2 g	-	4,0 g	Blockpolymer Nr. 6	
3,0 g	3,0 g	3,0 g	VP/VA COPOLYMER (Luviskol VA 64)	
18 g	18 g	18 g	Ethanol	
0,1 g	0,1.g	0,1 g	Aminomethylpropanol 95%	
0,2 g	0,2 g	0,2 g	PEG-40	
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Parfüm	
1,5 g	1,5 g	1,5 g	Carbomer	
Ad 70 g	Ad 70 g	Ad 70 g	Wasser	

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 21: Pump-Schaumfestiger

A	В	С	
2,8 g	5,5 g	-	Blockpolymer Nr. 52
2,8 g	_	5,5 g	Blockpolymer Nr. 6
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfūm
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Beispiel 22: Pump-Schaumfestiger

A	В	С	
2 g	4 g	-	Blockpolymer Nr. 65
2 g	-	4,0 g	Blockpolymer Nr. 9
0,3 g	0,3 g	0,3 g	Celquat [®] L200
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm ,
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Betain
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

Beispiel 23: Pump-Schaumfestiger

A	В	С	
2,2 g	4,4 g	-	Blockpolymer Nr. 64
2,2 g	-	4,4 g	Blockpolymer Nr. 8
2,4 g	2,4 g	2,4 g	Advantage [®] LC-E ¹⁾
8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol .
0,4 g	0,4 g	0,4 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

T) Vinyl Caprolactam/VP/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer

Beispiel 24: Pump-Schaumfestiger

A	В	С	
2,6 g	5,1 g	-	Blockpolymer Nr. 70
2,6 g	-	5,1 g	Blockpolymer Nr. 14
0,35 g	0,35 g	0,35 g	Luvimer [®] 30 E ¹⁾
0,05 g	0,05 g	0,05 g	Chitosan (C XII)
0,89 g	0,89 g	0,89 g	Aquaflex SF 40 2)
0,06 g	0,06 g	0,06 g	Aminomethylpropanol 95%

8,9 g	8,9 g	8,9 g	Ethanol
0,4 g	0,4 g	0,4 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	0,1 g	Zitronensäure
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

¹⁾ t-Butlyacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure Copolymer

In den vorgenannten haarkosmetischen Mitteln kann jeweils

5 alternativ oder zusätzlich ein anderes der Blockpolymere Nr. 1 bis

200 enthalten sein.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

PEG-4k, PEG-6k, PEG-8k: Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von

10 4000, 6000 bzw. 8000

PDL: Pentadecalacton; Lacton der 15-Hydroxypentadecansäure

PPDL: Poly(pentadecalacton), Poly(15-hydroxypentadecansaure)

P-LL-LA: Poly(L-Milchsäure)

P-DL-LA: Poly(DL-Milchsäure)

15 PCL: Poly (ε-caprolacton)

P(CL-co-LA): Poly(e-caprolacton-co-DL-Milchsäure)

PCL-b-PPDL: Poly(e-caprolacton)-block-Poly(pentadecalacton)

PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

20 PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

PCl(10k)-DMA: Poly(ε-caprolacton)-dimethacrylat

D-OEt 1000: Dimerdiol-oligoether Mn = 1000 (Sovermol 909)

D-OEt 2000: Dimerdiol-oligoether Mn = 2000 (Sovermol 910)

D-OEs 1000: Oligoester-diol M_n = 1000

25 aus Glycerolmonostearat und Azelainsäure

D-OEs 2000: Oligoester-diol $M_n = 2000$

aus Hydroxystearylalkohol und Adipinsäure

D-OEs 3000: Oligoester-diol $M_n = 3000$

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

²⁾ PVP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer

47

D-OEs 4000: Oligoester-diol M_n = 4000

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

D-OEs 5000: Oligoester-diol $M_n = 5000$

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

48

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine Zusammensetzung, welche mindestens ein Formgedächtnispolymer P und/oder mindestens ein
 vernetzbares Makromer M, welches nach Vernetzung ein
 Formgedächtnispolymer bildet, enthält, auf das Haar
 aufgebracht wird,
- wobei das Polymer P und das Makromer M gebildet

 werden aus Blockpolymeren aus jeweils mindestens
 einem ersten Block, bei dem es sich um ein Polyol
 handelt, ausgewählt aus Polyethern, Oligoethern,
 Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von
 mindestens 400 g/mol und mindestens zwei
- alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen und Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen und mindestens zwei weiteren Blöcken, bei denen es sich um Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen handelt,
- 20 wobei das Makromer M
 - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
 - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind und
- 25 c) das nach Vernetzung gebildete Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist;

und wobei das Polymer P

a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung

vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'trans, die oberhalb Raumtemperatur liegt, und

49

- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweist;
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers und/oder unter physikalischer Vernetzung des Polymers P fixiert wird.

10

15

20

25

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Macromer M die Formel A(B-X)_n und das Polymer P die Formel A(B)_n aufweisen, wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen oder von einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem Diol, abgeleitet ist, B einen Poly(hydroxycarbonsäure)block, n eine Zahl größer gleich zwei und X eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe bedeuten.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass A ausgewählt ist aus Polyalkylenglykolethern von mehrwertigen Alkoholen, Poly(tetrahydröfuran), Dimerdiol, Dimerdiololigoethern, Oligoesterdiolen,
 - B ausgewählt ist aus Poly(ε-caprolacton),
 Poly(pentadecalacton), Polylactiden, Polyglycoliden,
 Poly(lactid-co-glycolid),
- X ausgewählt ist aus ethylenisch ungesättigten, radika30 lisch polymerisierbaren Gruppen und
 n 2, 3 oder 4 ist.
 - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromer M die allgemeine Formel

50

X1-O-[B1-C(=0)O-]_{n1}[Y-O-]_{n2}[C(=0)-B2-O-]_{n3}X2

oder das Formgedächtnispolymer P die allgemeine Formel

HO-[B1-C(=0)O-]_{n1}[Y-O-]_{n2}[C(=0)-B2-O-]_{n3}H

aufweisen, wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sind

und für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen,

B1 und B2 gleich oder verschieden sind und für

verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1

bis 40 C-Atomen stehen, Y für eine verzweigte, cyclische

oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen oder

für einen Polyesterblock aus Dicarbonsäure und Diol

steht und n1, n2 und n3 gleiche oder verschiedene Zahlen

größer Null sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass X1 und X2 ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppen sind, B1 und B2 für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen und Y für Ethylen- und/oder Propylengruppen steht.

20

25

30

5

- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass X1 und X2 Acrylat oder Methacrylat sind, B1 und B2 für verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n1, n2 und n3 so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des Makromers bzw. Polymers größer oder gleich 2000 ist.
- 7. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird,
 - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und

51

- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.
- 8. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 7 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird.

10

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel

$$R-(X^{\dagger})_{n}-A3$$

- wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')n-für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus mit einer Acrylat- oder Methacrylatgruppe substituierten Polyalkylenglykolen, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere.

30

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Formgedächtnispolymer P eingesetzt wird und die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} erfolgt und dass die

52

anschließende Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} erfolgt.

- 13. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 12
 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine
 Temperatur zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt wird,
 - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.
 - 14. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 12 programmierten Frisur (permanente Form) in eine neue permanente Form, wobei
 - die Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt .
 wird
 - in eine neue Form gebracht wird und

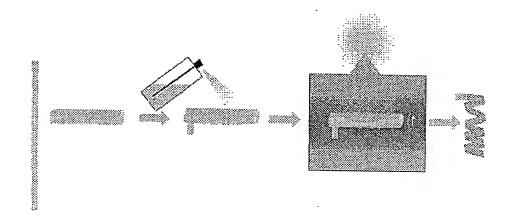
15

- anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine 20 Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert wird.
 - 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer P einen Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von T_{trans} mindestens 20 beträgt.
- Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens einen
 Wirkstoff, ausgewählt aus Makromeren M gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

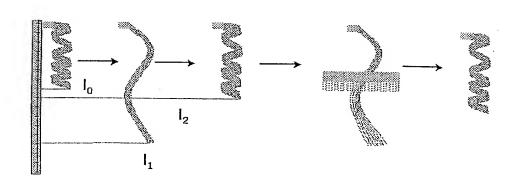
- 17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.
- 5 18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines zusätzlichen Wirkstoffs, ausgewählt aus Makromeren mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe, Polymeren P gemäß einem der Ansrpüche 1 bis 6, haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen, enthalten ist.
- 19. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach
 einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet,
 dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer
 Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines
 Aerosolsprays, eines Non-Aerosolsprays, eines
 Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/Woder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines
 Haarwachses vorliegt.
 - 20. Verwendung von Makromeren M gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Haarbehandlung.

1/1

Figur 1:



Figur 2:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP2004/007801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G63/06 A61K A61K7/48 A61K7/11 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED $\begin{array}{lll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \mbox{IPC 7} & \mbox{C08G} & \mbox{A61K} & \mbox{A61Q} \\ \end{array}$ Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. US 5 618 850 A (PATHAK CHANDRASHEKHAR P X 16-20 ET AL) 8 April 1997 (1997-04-08) column 2, lines 50-61; examples column 17, lines 32-48; claims WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST 16 - 19X TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) page 23, lines 26,27; claims; table 2 χ YOUNG KWEON CHOI, YOU HAN BAE, SUNG WAN 16 - 19KIM: "Star-Shaped Poly(ether-ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization and Their Physical Properties" MACROMOLECULES, vol. 31, 26 November 1998 (1998-11-26), pages 8766-8774, XP002305027 page 8773; figure 1; table 5 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another diation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 29/11/2004 15 November 2004 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Miller, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP2004/007801

alegory *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
		The state of the s
(US 6 203 802 B1 (HANDJANI ROSE-MARIE ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) claims; examples 16-22	16-19
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) -& JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract	1-20
Y	LENDLEIN A ET AL: "Formgedāchtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 the whole document	1-20
A	US 2003/124074 A1 (LION BERTRAND ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03) paragraphs '0004!, '0010! - '0014!, '0164!	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

Internation Application No PCT/EP2004/007801

08-04-1997	CA EP JP	2214884 A 0814815 A	1	date
08-04-1997	EP		1	26 20 1006
	EP	001/01E A		26-09-1996
		UOT4OTO N		07-01-1998
	UF	11502228 T	•	23-02-1999
	WO	9629080 A		26-09-1996
	ÜS	6261544 B		17-07-2001
	US	5879688 A		09-03-1999
26_00_1000	AT	266121 T	·	1E 0E 2004
20-00-1999				15-05-2004
				29-08-2002
				06-09-1999
				17-10-2000
				26-08-1999
				17-06-2004
				09-09-2004
				06-12-2000
				28-06-2001
				05-02-2002
				16-07-2001
	RU	2215542 C	2	10-11-2003
•	TR	200002450 T	2	22-01-2001
	WO	9942147 A	1	26-08-1999
•	US	6160084 A	١	12-12-2000
1 20-03-2001	FR	2659554 A	1	20-09-1991
	US	2001010824 A	1	02-08-2001
	AT	123219 T	•	15-06-1995
	CA			17-09-1991
	DE	69110070 D	1	06-07-1995
				12-10-1995
				02-10-1995
				18-09-1991
				16-07-1995
				12-11-1997
				15-06-1993
	ZA			24-12-1991
12-02-1992	NONE			
1 03-07-2003	FR	2832719 A	.1	30-05-2003
				25-08-2004
				05-06-2003
		26-08-1999 AT AU AU BR CA DE DE EP HU JP PL RU TR WO US 1 20-03-2001 FR US AT CA DE DE DE DK EP ES JP JP JP ZA	26-08-1999 AT 266434 T AU 751861 E AU 2784599 P BR 9907968 P CA 2316190 P DE 69917224 T EP 1056487 P HU 0100466 P JP 2002503524 T PL 342899 P RU 2215542 C TR 200002450 T WO 9942147 P US 6160084 P 1 20-03-2001 FR 2659554 P US 2001010824 P AT 123219 T CA 2038331 P CA 2038331 P DE 69110070 T DK 447318 T EP 0447318 P ES 2072563 T JP 2676281 E JP 5148129 P ZA 9101933 P 12-02-1992 NONE	26-08-1999 AT 266434 T AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 DE 69917224 D1 DE 69917224 T2 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 RU 2215542 C2 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A 1 20-03-2001 FR 2659554 A1 AT 123219 T CA 2038331 A1 DE 69110070 D1 DE 69110070 D1 DE 69110070 D1 DE 69110070 T2 DK 447318 T3 EP 0447318 A1 ES 2072563 T3 JP 2676281 B2 JP 5148129 A ZA 9101933 A 12-02-1992 NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

		701, 21201	747 007001					
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G63/06 A61K7/48 A61K7/11							
Nach der In	iternationalen Palentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK						
	B. RECHERCHIERTE GEBIETE							
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C08G A61K A61Q	le)						
Recherchier	rte aber nicht zum Mindeslprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weil diese unter die recherchierten Gebiel	e fallen					
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	: Suchbegriffe)					
EPO-In	ternal, PAJ, CHEM ABS Data							
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN							
Kalegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Belr. Anspruch Nr.					
X	US 5 618 850 A (PATHAK CHANDRASHE ET AL) 8. April 1997 (1997-04-08) Spalte 2, Zeilen 50-61; Beispiele Spalte 17, Zeilen 32-48; Ansprüch		16-20					
X	WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999 Seite 23, Zeilen 26,27; Ansprüche 2	16-19						
X	YOUNG KWEON CHOI, YOU HAN BAE, SUNG WAN KIM: "Star-Shaped Poly(ether-ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization and Their Physical Properties" MACROMOLECULES, Bd. 31, 26. November 1998 (1998-11-26), Seiten 8766-8774, XP002305027 Seite 8773; Abbildung 1; Tabelle 5							
	_	/						
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamitie						
**Neröffenlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anneldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anneldedatum veröffentlichtung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegen								
	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15. November 2004 29/11/2004							
	Postanschräft der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter						
	Europäisches Palentami, P.B. 5916 Palentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Miller, B							

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal ales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007801

		PCI/EPZO	CT/EP2004/007801						
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN									
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.						
Х	US 6 203 802 B1 (HANDJANI ROSE-MARIE ET AL) 20. März 2001 (2001-03-20) Ansprüche; Beispiele 16-22		16-19						
Υ	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) -& JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung		1-20						
Y	LENDLEIN A ET AL: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 das ganze Dokument		1-20						
A	US 2003/124074 A1 (LION BERTRAND ET AL) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Absātze '0004!, '0010! - '0014!, '0164!		1-20						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur setben Patentfamilie gehören

Intermales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007801

					2004/00/001	
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitgiied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 5618850	Α	08-04-1997	CA	2214884 A1	26-09-1996	
50 0010000	• •		EP	0814815 A1	07-01-1998	
			ĴΡ	11502228 T	23-02-1999	
			MO.	9629080 A1	26-09-1996	
			US	6261544 B1	17-07-2001	
			US	5879688 A	09-03-1999	
				3073000 A	09-03-1999	
WO 9942147	Α	26-08-1999	AT	266434 T	15-05-2004	
			AU	751861 B2	29-08-2002	
			AU	2784599 A	06-09-1999	
			BR	9907968 A	17-10-2000	
			CA	2316190 Al	26-08-1999	
			DE	69917224 D1	17-06-2004	
			DE	69917224 T2	09-09-2004	
			EP	1056487 A1	06-12-2000	
			HU	0100466 A2	28-06-2001	
			JP	2002503524 T	05-02-2002	
			PL	342899 A1	16-07-2001	
•			RU	2215542 C2	10-11-2003	
			TR	200002450 T2	22-01-2001	
			WO	9942147 A1	26-08-1999	
			ÜS	6160084 A	12-12-2000	
US 6203802	B1	20-03-2001	FR	2659554 A1	20-09-1991	
			US	2001010824 A1	02-08-2001	
			AT	123219 T	15-06-1995	
			CA	2038331 A1	17-09-1991	
			DE	69110070 D1	06-07-1995	
			DE	69110070 T2	12-10-1995	
			DK	447318 T3	02-10-1995	
			EP	0447318 A1	18-09-1991	
			ĒS	2072563 T3	16-07-1995	
			ĴΡ	2676281 B2	12-11-1997	
			JР	5148129 A	15-06-1993	
			ZA	9101933 A	24-12-1991	
JP 04041416	Α	12-02-1992	KEINE			
US 2003124074	A1	03-07-2003	FR	2832719 A1	30-05-2003	
->			EP	1448646 A2	25-08-2004	
			WO	03046032 A2	05-06-2003	